

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240670

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl. C08G 73/10
C08G 59/20
C08G 59/42
C08G 77/455
C08G 81/00
C08L 79/08
// C09D179/08
C09J179/08

(21)Application number : 2000-055552

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2000

(72)Inventor : AIDA HIDEKI
TONO TETSUJI

(54) SILANE MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN, ITS RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silane modified polyamide-imide resin capable of providing a cured material maintaining flexibility and extensibility being essential performances of polyamide-imide resin and yet much improved mechanical strength and heat resistance and its resin composition and to provide a method for producing the resin.

SOLUTION: This silane modified polyamide-imide resin is characterized by subjecting a polyamide-imide resin (1) containing a carboxy group and/or an acid anhydride group at a molecular end and a glycidyl ether group- containing alkoxysilane partial condensate (2) obtained by a dealcoholization reaction between a glycidol (A) and an alkoxysilane partial condensate (B) to a ring-opening esterification reaction. A composition of the silane modified polyamide-imide resin is obtained. A method for producing the silane modified polyamide-imide resin is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3387882

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-240670
(P2001-240670A)
(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(61) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チービー(参考)
C 08 G		C 08 G	79/10
	59/20		4 J 0 0 2
	59/42		4 J 0 3 1
	77/455		4 J 0 3 5
	81/00		4 J 0 3 6
			4 J 0 3 8

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特開2000-55552(P2000-55552)	(71) 出願人	000168414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22) 出願日	平成12年3月1日(2000.3.1)	(72) 発明者	合田 秀樹 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社研究所内 東野 哲二 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社研究所内 (74) 代理人 100065215 弁護士 三枝 英二 (外 8 名)

(54) 発明の名称	シラン変性ポリアミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法	(73) 発明の所属	最終頁に続く
------------	------------------------------	------------	--------

(57) 要約

【課題】ポリアミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物を取得しうるシラン変性ポリアミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミド樹脂(1)と、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)とを、開環エスチル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミド樹脂(1)と、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)とを、開環エスチル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂。

【請求項2】請求項1に記載のシラン変性ポリアミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】シラン変性ポリアミド樹脂の含有量が、組成物の固形分中50重量%以上である請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミド樹脂(1)と、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)とを、開環エスチル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項5】上記ポリアミド樹脂(1)と、上記グリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)との開環エスチル化反応を、溶剤の存在下に行う請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】上記ポリアミド樹脂(1)と、上記グリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)との反応温度が、室温～150℃である請求項4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なシラン変性ポリアミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリイミド系重合体は、耐熱性や電気的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐熱性材料や絶縁材料として、成形物、フィルム、コーティング剤等の各種形態で幅広く用いられている。これらの中で、ポリイミド樹脂皮膜は、ポリイミド系重合体の中でも、特に柔軟性に富み、伸張率が高い。

【0003】 一般に、ポリアミド樹脂は、芳香族トリカルボニル酸とジオキシジエーテル、又は芳香族トリカルボニル酸とジフェノール、を原料とし、これらを縮合反応して合成される。ポリアミド樹脂は、分子量が物大するにつれ、柔軟性や伸張率が向上し、耐熱性等が向上するが、一方で溶剤への溶解性が低下したり高粘度化するため取扱作業性が劣る傾向がある。また、当該分子量を下げると、弾性率は向上するが、柔軟性、伸張率、耐熱性のいずれの性能も低下する傾向にある。

【0004】 このようなポリアミド樹脂等を含め、一般的にポリイミド系重合体に対して、開環された耐熱性と機械的強度を付与する目的で、充填剤等が適宜に添加されるが、これら組成物では耐熱性、弾性率が若干向上するものの十分ではなく、却って柔軟性や伸張率が低下し、得られる皮膜は脆くなってしまふ。

【0005】 また、特開昭62-283153号公報、特開昭63-99234号公報、特開昭63-99235号公報、特開昭63-99236号公報等には、ポリアミド樹脂組成物中でアルコキシシランを重縮合させてなるハイブリッド材料が提案されている。しかしながら、これらの材料から得られる皮膜の場合は、シリカが当該皮膜中に十分に分散しておらず、そのため皮膜が白化する傾向がある。また、シリカを分散させる結果、伸張率は大幅に低下し、柔軟性が損なわれる等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリアミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物を取得しうるシラン変性ポリアミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記課題を解決すべく、乾式焼付を重ねた結果、特定のポリアミド樹脂と特定のアルコキシシラン部分結合物とを反応させて得られるシラン変性ポリアミド樹脂が、①機械的強度や耐熱性、②柔軟性や伸張率との相反する性能を同時に満足できるとを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミド樹脂(1)と、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)とを、開環エスチル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂に係る。

【0009】 また、本発明は、上記シラン変性ポリアミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂組成物にも係る。

【0010】 更に、本発明は、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミド樹脂(1)と、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグリシジエーテル基含有アルコキシシラン部分結合物(2)とを、開環エスチル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミド樹脂の製造方法にも係る。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明において使用されるポリアミド樹脂(1)は、分子中にアミド結合とイミド

結合を有する樹脂であって、その分子末端にカルボキシ基及び/又は酸無水物基が存在するように調整されたものである。

【0012】当該ポリアミド樹脂(1)は、トリカルボン酸とジエポキシエーテル類と縮合反応するか、又はトリカルボン酸とジアミン類と反応させて先ずアミド結合を導入し、次いでこれにジエポキシエーテル類と反応させてアミド化することにより、合成される。

【0013】ポリアミド樹脂(1)の構成成分であるトリカルボン酸としては、トリメチル酸無水物、フタルン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸等を例示できる。ジエポキシエーテル類としては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジエポキシエーテル(MD1)、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジエポキシエーテル、トリメチレンジエポキシエーテル、4, 4'-ジエポキシエーテル、イソホロンジエポキシエーテル等を例示できる。また、ジアミン類としては、これらジエポキシエーテル類に対応するジアミン類を例示できる。

【0014】ポリアミド樹脂(1)を合成する際の上記原料成分の反応割合は、実質的にカルボキシ基及び/又は酸無水物基が分子末端に残存する割合であっては特定されないが、ジエポキシエーテル類が空気中や溶液中の水分子によって失活することを考慮して、カルボキシ基及び/又は酸無水物基のモル数に対するジエポキシエーテル基のモル数、又はカルボキシ基及び/又は酸無水物基のモル数に対するジエポキシエーテル基のモル数が0.85以上であって、1.05を超えない範囲とすることが好ましい。

【0015】ポリアミド樹脂(1)の分子量は、GPC測定によるスチレン換算値で、重量平均分子重として5000以上100000未満が好ましい。5000未満であれば皮膜の伸縮率が低くなって、柔軟性が低下し、100000を超えるとは高粘度で取り扱い作業性が低下する傾向にある。

【0016】本発明で用いるポリアミド樹脂(1)を得るに際しては、前記のトリカルボン酸類に、ジカルボン酸類やテトラカルボン酸類を併用しても差し支えない。これらの併用する酸類の使用量は、トリカルボン酸類の10モル%以下とするのが良い。

【0017】トリカルボン酸類と併用可能なジカルボン酸類としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フタルン-2酸、ヒメジン酸、スベリン酸、セバリン酸、ウンデカ-2酸、ドデカ-2酸、トリデカ-2酸、これらの酸無水物等の脂族ジカルボン酸類；イソフタル酸、テトラフル酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、これらの酸無水物等の芳香族ジカルボン酸類が例示できる。また、トリカルボン酸類と併用可能なテトラカルボン酸類としては、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、フタルン-1,

2, 3, 4-テトラカルボン酸、ペンセン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、これらの酸無水物等が例示できる。

【0018】また、本発明で用いられるグリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシラン部分結合物(B)との酸アルコール反応によって得られるものである。

【0019】上記アルコキシラン部分結合物(B)としては、一般式

$$R_1Si(OR^2)_m \quad (1)$$

(式中、mは0又は1の整数を示し、R₁は炭素数8以下のアルキル基又はアリール基、R₂は炭素数4以下の低級アルキル基を示す。)で表される加水分解性アルコキシランモノマーを、酸又はアルカリと水との存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものが用いられる。

【0020】上記加水分解性アルコキシランモノマーとしては、具体的には、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラプロポキシラン、テトライソプロポキシラン等のテトラアルコキシラン類；メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、メチルトリアロポキシラン、メチルトリアリブトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、n-プロピルトリメトキシラン、n-ブチルトリエトキシラン、イソブチルトリエトキシラン、n-ペンチルトリエトキシラン等のトリアルコキシラン類等が例示できる。

【0021】上記加水分解性アルコキシランモノマーは、適宜選択された一種を又は二種以上を混合して、使用し、加水分解、部分縮合してアルコキシラン部分結合物(B)を得る。加水分解性アルコキシランモノマーとして、二種以上を混合使用してアルコキシラン部分結合物(B)を得る場合には、グリシドール(A)との反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシランモノマー全量中でのテトラメトキシランの使用割合を60モル%以上とするのが好ましく、更に反応性の強性がより高くなることを考慮すればテトラメトキシランの使用割合を80モル%以上とするのがより好ましい。

【0022】従って、アルコキシラン部分結合物(B)が二種類以上の該部分結合物の混合物の場合には、上記と同様の理由により、原料アルコキシランモノマーとしてテトラメトキシランを好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上用いて得られた該部分結合物であるのが望ましい。

【0023】当該アルコキシラン部分結合物(B)のS₁の平均価数は、2〜10.0であることが好ましい。S₁の平均価数が2未満であると、グリシドール(A)

との酸アルコール反応の際、反応せずにアルコールと一緒に排水に流出するアルコキシラン類の量が増えるため好ましくない。また、1.00を超えると、グリシドール(A)との反応性が落ち、目的とするグリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)が得られにくい。市販品等の手容易性を考慮すれば、1分子当りのS₁の平均価数は3〜2.0程度のものである。

【0024】グリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシラン部分結合物(B)を酸アルコール反応させることにより得られる。

【0025】グリシドール(A)とアルコキシラン部分結合物(B)との使用割合は、特に限定されないが、得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)において、(1分子当りのS₁の平均価数) / (1分子当りのグリシジルエーテル基の平均価数) = 1/1〜2.0/1程度の範囲になるように適宜に決めればよい。通常は、(アルコキシラン部分結合物(B)のアルコキシ基の当量) / (グリシドール(A)の未反応の当量) = 1.00/1〜1/1となる仕込み比率で、アルコキシラン部分結合物(B)とグリシドール(A)を酸アルコール反応させることが好ましい。

【0026】上記仕込み比率において、該比率が大きくなると未反応のアルコキシラン部分結合物(B)の割合が増加し、又該比率が小さくなると、残存する未反応グリシドールによって硬化物の柔軟性が悪くなる傾向があるため、前記仕込み比率は、2.0/1〜1.3/1とするのがより好ましい。

【0027】アルコキシラン部分結合物(B)とグリシドール(A)の反応は、例えば、これら各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら酸アルコール反応を行なう。反応温度は50〜150℃程度、好ましくは70〜110℃であり、全反応時間は1〜15時間程度である。尚、酸アルコール反応を110℃を超える温度で行うと、反応系中でアルコキシランの割合に伴って、反応生成物の分子量が上がりすぎ、高粘度化やゲル化する傾向がある。このような場合には、酸アルコール反応を反応途中で、停止させる等の方法により高粘度化、ゲル化を防止できる。

【0028】また、上記のアルコキシラン部分結合物(B)とグリシドール(A)の酸アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、オキシラン類を開鎖しないものを使用することができ、触媒候補としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ニッケル、銅、鉛、フェニチン、銻、セリウム、遷移、カドミウム、マンガン等の金属；これら金属の酸化物、有機酸、ハロゲン化合物、

アルコキシ等が挙げられる。これらのなかでも、特に、有機酸、有機酸類が好ましく、具体的には、ジブチルジテトラヒド、オクチル酸等が有効である。

【0029】また、上記反応は溶剤中で行うこともできる。溶剤としては、アルコキシラン部分結合物とグリシドールを溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、キシレン等の非プロトン性溶媒を用いるのが好ましい。

【0030】こうして得られたグリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)は、前記の通り、(1分子当りのS₁の平均価数) / (1分子当りのグリシジルエーテル基の平均価数) の値が、1/1〜2.0/1程度の範囲内であるのが好ましい。この値が1/1未満であるとは酸アルコール反応時が長くなる傾向があり、又この値が2.0/1を超えるとは酸アルコール反応時が短くなる傾向がある。このグリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)中のグリシドールから得られる硬化皮膜が白濁し易くなるので、いずれも好ましくない。また、当該部分結合物(2)は、分子中に平均1個以上のグリシドールエーテル基を有することが必要とされる。

【0031】尚、グリシジルエーテル基含有アルコキシラン部分結合物(2)を構成するすべての分子がグリシジルエーテル基を含有している必要はなく、当該部分結合物(2)全体として、上記割合となるグリシジルエーテル基を含有していれば良い。即ち、当該部分結合物(2)は、当該部分中に平均1個以上のグリシドールエーテル基を有するとの条件を満足する限り、未反応のアルコキシラン部分結合物(B)を上限2.0重量%程度まで含んでもよい。

【0032】本発明の目的物であるラン変性ポリアミド樹脂は、前記ポリアミド樹脂(1)と前記アルコキシラン部分結合物(2)とを、反応させて得られる。この反応は、主に、酸ポリアミド樹脂(1)のカルボキシ基及び/又は酸無水物基と該アルコキシラン部分結合物(2)のグリシジルエーテル基との間で生じる。オキシラン環の開環エスチル化反応である。ここで、アルコキシラン部分結合物(2)のアルコキシ基自体は、反応系内に存在し得る水分等によって消費されることも考えられるが、通常は開環エスチル化反応には関与しないため、ラン変性ポリアミド樹脂中に60%以上残存することになる。当該残存割合は、好ましくは80%以上である。

【0033】上記ラン変性ポリアミド樹脂の製造は、例えば、前記ポリアミド樹脂(1)と前記アルコキシラン部分結合物(2)を行なひ、加熱して開環エスチル化反応することにより、反応温度は40〜130℃程度、好ましくは70〜110℃である。反応温度が40℃未満であると反応時間が長くな

(株) 製、商品名「マテリシリケート56J」を、5.18混合した溶液を、比較用樹脂液とした。

[0056] 比較例3

製造例2で得たポリマイト樹脂溶液(1B)を、そのまま比較用樹脂液とした。

[0057] 比較例4

製造例2で得たポリマイト樹脂溶液(1B)2.0gにテトラメトキシラン部分縮合物(多環化学(株) 製、商品名「マテリシリケート56J」を、2.47g混合した溶液を、比較用樹脂液とした。

[0058] 次に、各製造例及び比較例で得られた各ポリマイト樹脂について、引っ張り試験を行って、線形弾性率及び最大伸張率を調べた。

[0059] 硬化アクリルムの形成

製造例1～5及び比較例1～4で得たシラン変性又は無変性ポリマイト樹脂溶液を、ガラス板上にアクリクエーター(ウエット100 μ m)でコートし、乾燥器に入れ、80℃で30分、150℃で30分、250℃で30分、段階的に乾燥、硬化させた後、室温まで冷却し、硬化アクリルムを得た。

[0060] 比較例2及び4から得られた硬化膜は、白濁しているため、ガラス板から剥がす際、多数のクラックが入り、下記試験には使用できなかった。

[0061] 引っ張り試験
上記で得られた硬化アクリルム(アクリル幅15mm)を、テフロン試験機(オリエンテック(株) 製、商品名「UCF-500J」)を用いて、25℃の雰囲気下に2.0mm/分の引っ張り速度で延伸し、線形弾性率と破断するまでのアクリル伸び(最大伸張率)を測定した。3回の測定の平均値を表2に示す。

[0062]

表2

硬化アクリル の厚さ	線形弾性率 (kg/mm ²)	最大伸張率 (%)
比較例1	2.85	1.8
製造例1	3.07	2.0
製造例2	3.25	1.7
製造例5	3.88	2.2
比較例3	2.75	2.4
製造例3	3.35	2.2
製造例4	3.45	2.3

[0063] 表2から明らかなように、シラン変性することにより、ポリマイト樹脂の伸張率を維持したまま、弾性率を向上させることができる。[0064] また、上記で得られた硬化アクリルムのシリカ含有量を仕込み比率から算出した。即ち、上記硬化アクリルムであるポリマイト樹脂/シリカ/アクリッド中に含まれるシリカ含有量(重量%)は、表3に示す通りである。

[0065]

[表3]

表3

ポリマイト樹脂含有量(%)	シリカ含有量(%)
製造例1	4.29
製造例2	5.81
製造例3	1.64
製造例4	2.04
製造例5	2.69

[0066] 発明の効果
本発明のシラン変性ポリマイト樹脂及びその樹脂組成物によれば、①機械的強度や耐熱性と、②柔軟性や高伸張率との相反する性能を同時に満足しているという顕著な効果を奏する。また、当該シラン変性ポリマイト樹脂及びその組成物によれば、高弾性率も実現できる。

Fターム(参考)

41002 C0041 C0171 F0010 F0020
F0090. F0130 F0180 F0200
G001 G101 G200 G005 H405
41031 A457 A459 A804 A003 A001
A005 A010 A012 A013 A015
A026
41035 A403 A003 A006 A415 C404U
C4041 C411W C4111 E003
F002 F003 L001 L002 L020
41036 A017 D017 F014 H412 H413
J401 J406 J407 J408
41038 D1051 G406 G415 L402
N411 N414 N421 P009
41040 E0031 G407 G429 L406
L408 L409 N419 Q401
41043 P409 P415 P414 P415 Q032
Q038 R404 R405 T412 T413
U4012 U4122 U4262 V4012
V4092

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ 識別記号

C08L 79/08
// C09D 179/08
C09J 179/08

F1 子マイト(参考)

C08L 79/08
C09D 179/08
C09J 179/08

C 4J040
C 4J043
B